

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

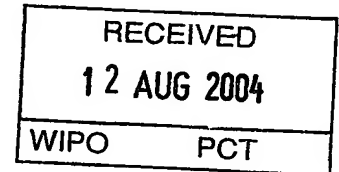
20. 7. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 6 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 9 1 8 9 7
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 9 1 8 9 7]



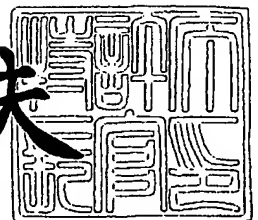
出 願 人
Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 6 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



| | |
|-----------|--|
| 【書類名】 | 特許願 |
| 【整理番号】 | B040185 |
| 【提出日】 | 平成16年 3月26日 |
| 【あて先】 | 特許庁長官殿 |
| 【国際特許分類】 | H01L 31/04 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 兵庫県神戸市西区井吹台西町 6—6—4 |
| 【氏名】 | 吉見 雅士 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 滋賀県大津市比叡辻 2—1—2—131 |
| 【氏名】 | 佐々木 敏明 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 兵庫県神戸市西区美賀多台 1丁目 2W1406 |
| 【氏名】 | 山本 憲治 |
| 【特許出願人】 | |
| 【識別番号】 | 000000941 |
| 【氏名又は名称】 | 鐘淵化学工業株式会社 |
| 【代表者】 | 武田 正利 |
| 【手数料の表示】 | |
| 【予納台帳番号】 | 005027 |
| 【納付金額】 | 21,000円 |
| 【その他】 | 国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成15年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「太陽光発電技術研究開発委託事業」、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの） |
| 【提出物件の目録】 | |
| 【物件名】 | 特許請求の範囲 1 |
| 【物件名】 | 明細書 1 |
| 【物件名】 | 図面 1 |
| 【物件名】 | 要約書 1 |

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

光入射側から見て、一導電型層と、実質的に真性半導体の光電変換層と、逆導電型層の順に配置され、かつプラズマ CVD 法にて形成される光電変換ユニットを複数含む積層型光電変換装置の製造方法であって、相対的に光入射側に配置された前方光電変換ユニット内の逆導電型層と、該前方光電変換ユニットの後方側に隣接して配置される後方光電変換ユニット内の一導電型層のうち、片方もしくは両方にシリコンと酸素の非晶質合金中にシリコン結晶相が混在するシリコン複合層を少なくとも一部具備した導電型層を形成する工程を有し、且つ前記シリコン複合層の一部までが形成された後に一旦大気中に取り出されることによって、該シリコン複合層の最外表面が大気に暴露され、その後同一導電型の残りのシリコン複合層を形成する工程を有することを特徴とする、積層型光電変換装置の製造方法。

【請求項 2】

前記シリコン複合層の 600 nm の波長の光に対する屈折率が 2.5 以下、あるいは膜中酸素濃度が 25 原子% 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の積層型光電変換装置の製造方法。

【請求項 3】

前記大気に暴露される界面を有するシリコン複合層のうち、大気に暴露する前に形成される部分の膜厚が全体の 6 割以上であることを特徴とする、請求項 1 もしくは 2 に記載の積層型光電変換装置の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】積層型光電変換装置の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、積層型光電変換装置の製造方法に関し、高性能の光電変換装置を提供するのみならず、製造工程の融通性を高めかつ生産効率を改善し得る製造方法に関するものである。

【0002】

なお、本願明細書における「結晶質」、「微結晶」との用語は、部分的に非晶質を含んでいるものも含んでいるものとする。

【背景技術】

【0003】

近年、光電変換装置の低コスト化、高効率化を両立するために資源面での問題もほとんど無い薄膜光電変換装置が注目され、開発が精力的に行われている。薄膜光電変換装置は、太陽電池、光センサ、ディスプレイなど、さまざまな用途への応用が期待されている。薄膜光電変換装置の一つである非晶質シリコン光電変換装置は、低温で大面積のガラス基板やステンレス基板上に形成できることから、低コスト化が期待できる。

【0004】

薄膜光電変換装置は、一般に表面が絶縁性の基板上に順に積層された第一電極と、1以上の半導体薄膜光電変換ユニットと、及び第二電極とを含んでいる。そして1つの薄膜光電変換ユニットはp型層とn型層でサンドイッチされたi型層からなる。ここで、光電変換ユニットまたは薄膜太陽電池は、それに含まれるp型とn型の導電型層が非晶質か結晶質かにかかわらず、その主要部を占めるi型の光電変換層が非晶質のものは非晶質光電変換ユニットまたは非晶質薄膜太陽電池と称され、i型層が結晶質のものは結晶質光電変換ユニットまたは結晶質薄膜太陽電池と称される。

【0005】

また、光電変換装置の変換効率を向上させる方法として、2つ以上の光電変換ユニットを積層した、通称タンデム型と呼ばれる構造を採用した光電変換装置が知られている。この方法においては、光電変換装置の光入射側に大きなバンドギャップを有する光電変換層を含む前方光電変換ユニットを配置し、その後ろに順に小さなバンドギャップを有する光電変換層を含む後方光電変換ユニットを配置することにより、入射光の広い波長範囲にわたって光電変換を可能にし、これによって装置全体としての変換効率の向上が図られている。(本願では、相対的に光入射側に配置された光電変換ユニットを前方光電変換ユニットと呼び、これよりも相対的に光入射側から遠い側に隣接して配置された光電変換ユニットを後方光電変換ユニットと呼ぶ。)

さらに、積層された複数の光電変換ユニットの間に光透過性及び光反射性の双方を有し且つ導電性の中間反射層を介在させる構造を有する積層型の光電変換装置が近年提案されている。この場合、中間反射層に到達した光の一部が反射し、中間反射層よりも光入射側に位置する前方光電変換ユニット内の光吸収量が増加し、その前方光電変換ユニットで発生する電流値を増大させることができる。例えば、非晶質シリコン光電変換ユニットと結晶質シリコン光電変換ユニットからなるハイブリッド型光電変換装置に中間反射層を挿入した場合、非晶質シリコン層の膜厚を増やすことなく非晶質シリコン光電変換ユニットによって発生する電流を増加させることができる。もしくは、同一の電流値を得るために必要な非晶質シリコン層の膜厚を薄くできることから、非晶質シリコン層の膜厚増加に応じて顕著となる光劣化による非晶質シリコン光電変換ユニットの特性低下を押さえることが可能となる。

【0006】

(先行例1)

中間反射層は、例えばZnOのような透明導電性金属酸化物層で構成されることが多いが、特許文献1に記載されているような、シリコンと酸素の非晶質合金中にシリコン結晶

相を含む導電型のシリコン層（本願ではシリコン複合層と呼ぶ）を採用しても、同様の効果が得られることが開示されている。このシリコン複合層は、前記透明導電性金属酸化物層と同様に光透過性と導電性とを有しながら、非晶質シリコン系光電変換ユニットや結晶質シリコン系光電変換ユニットなどと同様にプラズマCVD法などで形成可能であり、しかもこれら光電変換ユニットの導電型層の一部の役割も兼ねることができるため、簡便でコスト的にも有利な製造方法で形成できる。

【0007】

（先行例2）

ところで、積層型光電変換装置は半導体層の数および種類が多いため、複数ユニットを連続的に1つのプラズマCVD装置にて形成するためには、かなり大規模な設備が必要となり、コスト・設置場所、設備増設移設時などの様々な面で融通がきかなくなる。加えて、特にインライン方式のプラズマCVDの場合は、設備が大規模になるほど稼働率低下の恐れがある。また、例えば非晶質シリコン系ユニットに代表される前方光電変換ユニットと結晶質シリコン系ユニットに代表される後方光電変換ユニットとでは、膜厚の違いなどのために製膜に要する時間が異なり、さらには最適な形成条件や最適プラズマCVD装置構成も異なってくる。しかし、これらを別々のプラズマCVD装置を用いると、そうした懸念は少なくなり、製造工程の融通性と生産効率を高めることができる。例えば基板上にプラズマCVD装置を用いて前方光電変換ユニットを形成し、その基板をプラズマCVD装置から一旦大気中に取り出した後、他のプラズマCVD装置に移して後方光電変換ユニットを引き続き形成するという製造方法がある。

【0008】

例えば本出願人による特許文献2には、前方光電変換ユニットを構成する一導電型層、光電変換層、逆導電型層の一部までを形成した後、一旦プラズマCVD装置から基板を取り出して該逆導電型層表面を大気に暴露し、その後別のプラズマCVD装置において、水素プラズマ処理を行った後に該逆導電型層の残りの部分と、後方光電変換ユニットとを形成するという手法が開示されている。この形成方法によって、大気暴露を行うことなく全ての光電変換ユニットを連続形成したと比べて光電変換装置の特性低下をある程度抑制できる。

【0009】

（先行例3）

また特許文献3には、前方光電変換ユニットを構成する一導電型層、光電変換層、逆導電型層の全てを形成した後、基板を酸素雰囲気（大気を含む）に暴露することで、逆導電型層表面近傍を酸化させ、その後別のプラズマCVD装置において、後方光電変換ユニットを構成する一導電型層、光電変換層、逆導電型層を形成するという手法が開示されている。この形成方法によると、前方および後方光電変換ユニットの界面（pn界面）に微少な酸素原子層が形成され、これがpn界面でのドーパント原子の拡散を抑制するため、大気暴露を行うことなく全ての光電変換ユニットを連続形成したと比べて光電変換装置の特性を改善できると記載されている。

【特許文献1】特開2003-258279号公報

【特許文献2】特開2002-237608号公報

【特許文献3】特開2002-170973号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

上記先行例2では、前方光電変換ユニットにおける逆導電型層形成の途中で一旦大気に暴露し、その後別のCVD設備にて最初に大気暴露された導電型シリコン層表面を水素プラズマ処理しているが、大気暴露により酸化あるいは汚染されたシリコン表面は完全には清浄化できず、高抵抗の層が残存するために、連続形成を行った場合と同等以上の光電変換特性は得られなかった。また、中間反射層を配備した構成でないため、飛躍的に高い光電変換特性は期待できない。

【0011】

また上記先行例3によれば、大気暴露を行う方が連続形成する場合よりも特性が向上するとあるが、基板が十分冷却されてない状態で大気暴露を行うと、やはり先行例2と同様に高抵抗層が強く残存して特性低下を招く恐れがある。特にpn層界面が大気暴露される場合、著しく特性が低下してしまうことを本発明者らは経験した。前方光電変換ユニットを形成してから大気暴露するまでに基板を十分冷却するには、特に大面積スケールの基板および製造プロセスではかなりの時間を要し、設備的にもコスト高となるという問題がある。さらに、大気暴露により表面が酸化されて形成される層は非常に薄く、中間反射層として機能することは期待できない。

【0012】

一方、先行例1で示した中間反射層にシリコン複合層を用いた積層型光電変換装置では、高い光電変換特性は得られるものの、これを1つのプラズマCVD設備で連続的に形成しようとする、やはり既に述べたように大規模な設備が必要となり、かつ生産効率も悪くなる。

【0013】

上述のような課題に鑑み、本発明は、高性能が得られる積層型光電変換装置のポテンシャルを十二分に引き出し、且つその製造工程の融通性を高めかつ生産効率を改善し得る製造方法を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明においては、光入射側から見て、一導電型層と、実質的に真性半導体の光電変換層と、逆導電型層の順に配置され、かつプラズマCVD法にて形成される光電変換ユニットを複数含む積層型光電変換装置の製造方法であって、相対的に光入射側に配置された前方光電変換ユニット内の逆導電型層と、該前方光電変換ユニットの後方側に隣接して配置される後方光電変換ユニット内の一導電型層のうち、片方もしくは両方にシリコンと酸素の非晶質合金中にシリコン結晶相が混在するシリコン複合層を少なくとも一部具備した導電型層を形成する工程を有し、且つ前記シリコン複合層の一部までが形成された後に一旦大気中に取り出されることによって、該シリコン複合層の最外表面が大気に暴露され、その後同一導電型の残りのシリコン複合層を形成する工程を有することを特徴とする、積層型光電変換装置の製造方法を提供する。

【0015】

本発明においては、前記シリコン複合層の600nmの波長の光に対する屈折率が2.5以下、あるいは膜中酸素濃度が25原子%以上であることが好ましい。

【0016】

さらに、前記シリコン複合層のうち、大気に暴露する前に形成される部分の膜厚を全体の6割以上とすることで、より高い特性の積層型光電変換装置を提供し得る。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、以下のような具体的効果が得られる。即ち、シリコンと酸素の非晶質合金中にシリコン結晶相を含むことを特徴とする導電型のシリコン複合層を中間反射層として用いるため、シリコン複合層の前後の界面で光が一部反射され、前方の光電変換ユニットの発電電流を増大させることができ、あるいは前方光電変換ユニットのi形層の膜厚を薄くして同等の発電電流を発生させることができるため、積層型光電変換装置の特性を向上させることができる。

【0018】

また、多数のシリコン系薄膜および光電変換ユニットを有する積層型光電変換装置を、複数のプラズマCVD装置で形成することで、その製造工程の融通性を高めかつ生産効率を改善し得る製造方法を提供することができる。

【0019】

本発明の特徴は、上記シリコン複合層の一部までを形成した後に大気に暴露するという

工程を含むことで、シリコン複合層は元々酸素を含んであるため、従来と違いたとえ基板が十分冷却されていない状態で大気暴露しても、表面酸化による高抵抗化などの影響は受けにくい。従って、大気暴露の工程を経ても光電変換特性の影響は少ない。

【0020】

さらに、大気暴露を行わず連続形成する場合は、シリコン複合層などの導電型層中に残存する過剰なドーパント原子が、その後で形成される光電変換ユニットへ混入し、特性低下を招く恐れがある。本発明によれば、シリコン複合層を一旦大気暴露の後、別のプラズマCVD装置に基板を投入して製膜する前に真空排気、再加熱を行っている間に、この過剰なドーパント原子が除去される効果がある。従って、光電変換ユニットを連続形成する場合よりも光電変換特性はむしろ向上させることが可能となる。その効果は、大気暴露前に形成されるシリコン複合層の割合が大きいほど、より顕著になる。

【0021】

以上のような効果により、本発明によれば高性能かつ低コストの積層型光電変換装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

以下において本発明の好ましい実施の形態について図面を参照しつつ説明する。なお本願の各図において、厚さや長さなどの寸法関係については図面の明瞭化と簡略化のため適宜変更されており、実際の寸法関係を表してはいない。また、各図において、同一の参照符号は同一部分または相当部分を表している。

【0023】

図1に、本発明の実施形態の一例による積層型光電変換装置の断面図を示す。透明基板1上に、透明電極層2、前方光電変換ユニット3、後方光電変換ユニット4、および裏面電極層5の順に配置されている。

【0024】

基板側から光を入射するタイプの光電変換装置にて用いられる透明基板1には、ガラス、透明樹脂等から成る板状部材やシート状部材が用いられる。透明電極層2は SnO_2 、 ZnO 等の導電性金属酸化物から成ることが好ましく、CVD、スパッタ、蒸着等の方法を用いて形成されることが好ましい。透明電極層2はその表面に微細な凹凸を有することにより、入射光の散乱を増大させる効果を有することが望ましい。

【0025】

裏面電極層5としては、Al、Ag、Au、Cu、PtおよびCrから選ばれる少なくとも一つの材料からなる少なくとも一層の金属層をスパッタ法または蒸着法により形成することが好ましい。また、光電変換ユニットと金属電極との間に、ITO、 SnO_2 、 ZnO 等の導電性酸化物からなる層を形成しても構わない（図示せず）。

【0026】

透明電極2の後方に、複数の光電変換ユニットから成る光電変換半導体層が配置される。図1のように2つの光電変換ユニットが積層された構造の場合、光入射側に配置された前方光電変換ユニット3には相対的にバンドギャップの広い材料、例えば非晶質シリコン系材料による光電変換ユニットなどが用いられる。その後方に配置された後方光電変換ユニット4には、それよりも相対的にバンドギャップの狭い材料、例えば結晶質を含むシリコン系材料による光電変換ユニットや、非晶質シリコンゲルマニウム光電変換ユニットなどが用いられる。

【0027】

各々の光電変換ユニットは、一導電型層、実質的に真性な光電変換層であるi型層、および逆導電型層から成るpin接合もしくはnip接合によって構成されるのが好ましい。このうちi型層に非晶質シリコンを用いたものを非晶質シリコン光電変換ユニット、結晶質を含むシリコンを用いたものを結晶質シリコン光電変換ユニットと呼ぶ。なお、非晶質あるいは結晶質のシリコン系材料としては、半導体を構成する主要元素としてシリコンのみを用いる場合だけでなく、炭素、酸素、窒素、ゲルマニウムなどの元素をも含む合金

材料であってもよい。

【0028】

光入射側の一導電型層は p 型層でも n 型層でもよく、これに対応して逆導電型層は n 型層または p 型層になる。例えば図 1 の構造で、各光電変換ユニットにおいて光入射側（前方側）に配置される一導電型層 31、41 が p 型層の場合、後方側の逆導電型層 33、43 が n 型層となる。導電型層の主要構成材料としては、必ずしも i 型層と同質のものである必要はなく、例えば非晶質シリコン光電変換ユニットの p 型（または n 型）層に非晶質シリコンカーバイドを用い得るし、n 型（または p 型）層に結晶質を含むシリコン層（微結晶シリコンとも呼ばれる）も用い得る。

【0029】

二種類の導電型層は光電変換ユニット内に拡散電位を生じさせる役割を果たし、この拡散電位の大きさによって薄膜光電変換装置の特性の一つである開放端電圧（ V_{oc} ）が左右される。しかし、これらの導電型層は光電変換には寄与しない不活性な層であり、ここで吸収される光はほとんど発電に寄与しない。従って、導電型層は十分な拡散電位を生じさせる範囲内で可能な限り薄くあるいは透明なものとするのが好ましい。

【0030】

本発明では、シリコンと酸素の非晶質合金中にシリコン結晶相を含むことを特徴としたシリコン複合層を積層型光電変換装置における中間反射層として用いる。中間反射層として機能させるためには、前方光電変換ユニット 3 内の光電変換層 32 と後方光電変換ユニット 4 内の光電変換層 42 との間のいずれかの位置に配置させる必要がある。また、このシリコン複合層は光電変換ユニット内の導電型層の一部を兼ねることができる。よって、前方光電変換ユニット 3 における逆導電型層 33 から後方光電変換ユニット 4 における一導電型層 41 までの領域の中に、最低 1 層以上の逆導電型あるいは一導電型のシリコン複合層を配置すればよい。

【0031】

シリコン複合層が導電型層を兼ねることができるため、上記導電型層すべてをシリコン複合層に置き換えるのが最も単純な構造となるが、これに限らず、従来技術による導電型材料（例えば導電型微結晶シリコンや、屈折率の高い導電型酸化シリコンなど）との多層構造とし、多層構造全体で逆導電型層 33 あるいは一導電型層 41 を成すこともできる。また、屈折率などの物性値の異なるシリコン複合層同士を積層した多層構造や、物性値を積層方向に連続的に変化させたシリコン複合層を用いてもよい。さらに、シリコン複合層は逆導電型層 33 内あるいは一導電型層 41 内のいずれか片方に配置させてもよいし、両方にそれぞれ配置させることもできる。

【0032】

本発明におけるシリコン複合層の形成例を具体的に述べると以下のようなものである。反応ガスとして、 SiH_4 、 CO_2 、 H_2 、 PH_3 （または B_2H_6 ）を用い、 H_2/SiH_4 比が大きいいわゆる微結晶作製条件で、かつ CO_2/SiH_4 比が 2 以上の範囲を用いてプラズマ CVD 法で作製できる。このときのプラズマ CVD の条件は、例えば容量結合型の平行平板電極を用いて、電源周波数 10～100 MHz、パワー密度 50～500 mW/cm²、圧力 50～1500 Pa、基板温度 150～250℃である。 CO_2/SiH_4 比を増加させると膜中酸素濃度が単調に増加する。

【0033】

本発明の特徴は、このシリコン複合層の一部を形成した後に一旦基板を大気中に取り出すことによって、その後同一導電型の後半部のシリコン複合層を形成するという工程を有することであるが、その具体的実施形態の一例を図 1 で示した 2 段積層型光電変換装置における光電変換ユニット部の形成手順として以下に説明する。

【0034】

すなわち、この光電変換装置では、ガラスなどの透明絶縁基板 1 上に透明導電性酸化膜（TCO）からなる透明電極 2 が形成された基板を、まず第一のプラズマ CVD 装置に導入する。ここでは透明電極 2 上へ前方光電変換ユニット 3 に含まれる一導電型層 31、実

質的に真性半導体光電変換層 32 と形成した後、逆導電型層 33 の一部であるシリコン複合層 33a がプラズマ CVD 法で順次堆積される。

【0035】

その後、基板が第一プラズマ CVD 装置から大気中に取り出され、それによって逆導電型シリコン複合層 33a の表面が大気に暴露される。大気に暴露される際基板は冷却された状態である必要はなく、安全な状況であれば例えば基板温度 100℃ 以上の高温のまま暴露されてもかまわない。

【0036】

その後、基板が第二のプラズマ CVD 装置に導入され、逆導電型層 33 の残りとなるシリコン複合層 33b が形成された後、引き続き後方光電変換ユニット 4 に含まれる一導電型層 41、実質的に真性半導体の光電変換層 42、逆導電型層 43 がプラズマ CVD 法で順次堆積される。ここで第一のプラズマ CVD 装置と第二のプラズマ CVD 装置は同一の装置でもかまわないが、別々の装置とした方が生産効率を高めるといふ点ではより好ましい。

【0037】

大気暴露される前後のシリコン複合層 33a および 33b は、600nm の波長の光に対する屈折率が 2.5 以下、あるいは膜中酸素濃度が 25 原子% 以上とすることが好ましい。屈折率と膜中酸素濃度の関係は比較的高い相関がある。屈折率の低い方が先に述べた中間反射層としての機能や効果が高まることは言うまでもない。ここでシリコン複合層の屈折率として 600nm の波長の光での値を指標とした理由は以下の点が挙げられる。積層型光電変換装置の一つである、非晶質シリコン系光電変換ユニットと結晶質シリコン系光電変換ユニットを 2 段積層したハイブリッド型光電変換装置において、非晶質シリコン系光電変換ユニットの分光感度電流の立下りと、結晶質シリコン系光電変換ユニットの分光感度電流の立ち上りは 600nm 付近の波長で交錯する。600nm 付近の光を良く反射する膜、即ち、600nm の光に対する屈折率が小さい膜が、前方光電変換ユニットの発電電流を増加するのに好適となる。なお、屈折率は例えば分光エリプソメトリ法などを用いて評価可能である。

【0038】

一方、膜中酸素濃度の高い膜を用いることで、本発明の特徴である大気暴露の工程を経ても光電変換特性の影響は少なくなる。これは既に述べたようにシリコン複合層が酸素含有膜であるため、大気暴露による酸化などの表面変質の影響が小さいためである。なお、シリコン複合層中の酸素濃度は、例えば、ウェットエッチング、プラズマエッチング、イオンスパッタリングなどで検知する深さを変化させながら、SIMS、ESCA、EPMA、オージェ電子分光法などで組成を分析可能である。

【0039】

また、大気暴露される前後のシリコン複合層全体の膜厚は 20nm 以上 130nm 以下とすることで、中間反射層としての機能や効果が大きくなるため好ましい。さらに、大気暴露される前に形成されるシリコン複合層 33a の膜厚の割合が大きい方がより好ましく、6 割以上とすることで、過剰なドーパント原子を除去する効果によって光電変換特性をさらに高めることができる。

【0040】

図 1 で示した光電変換装置は、光電変換ユニット 3 および 4 を 2 段積層した比較的シンプルな光電変換装置であるが、本発明は光電変換ユニットを 3 段以上積層したタンデム型光電変換装置にも適用し得る。例えば光入射側から第一光電変換ユニット、第二光電変換ユニット、第三光電変換ユニットの順に配置された 3 段積層型光電変換装置において、第一光電変換ユニットと第二光電変換ユニットを、それぞれ前方光電変換ユニットと後方光電変換ユニットと見なし、両者の境界近傍に導電型のシリコン複合層を設けても良い。あるいは第二光電変換ユニットと第三光電変換ユニットを、それぞれ前方光電変換ユニットと後方光電変換ユニットと見なし、両者の境界近傍に導電型のシリコン複合層を設けても良い。むろん、第一光電変換ユニットと第二光電変換ユニットの境界近傍および第二光電

変換ユニットと第一光電変換ユニットの境界近傍の両方にシリコン複合層を設けた構造でも良い。3段積層型光電変換装置としては、例えば第一光電変換ユニットに非晶質シリコン光電変換ユニット、第二光電変換ユニットに非晶質シリコンゲルマニウムあるいは結晶質シリコン系光電変換ユニット、第三光電変換ユニットに非晶質シリコンゲルマニウムあるいは結晶質シリコン系光電変換ユニットを適用する場合などが挙げられるが、組み合わせはこの限りではない。

【0041】

さらに、図1の例では透明基板を用いる実施形態を示したが、本発明は透明でない基板を含めた任意の基板上に、裏面電極層、後方光電変換ユニット、前方光電変換ユニット、透明電極層を順次積層され、基板とは逆の方向から光が入射されるタイプの積層型光電変換装置にも適用可能であり、後方および前方光電変換ユニットの境界近傍に導電型のシリコン複合層を中間反射層として配置することによって、同様の効果が得られる。

【実施例】

【0042】

以下においては、上述の実施の形態に対応する積層構造を含む積層型光電変換装置の製造方法の実施例として、非晶質シリコン光電変換ユニットと結晶質シリコン光電変換ユニットとが積層された2スタック型スーパーストレート構造の積層型光電変換装置を挙げ、従来技術による比較例と比較しつつ詳細に説明する。各図において同様の部材には同一の参照符号を付し、重複する説明は省略する。また、本発明はその趣旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0043】

(実施例1)

図1に示すような積層型光電変換装置を作製した。まず、透明なガラス基板1上にSnO₂を主成分とする透明電極層2を形成した。その後、透明電極層付きの基板を第一プラズマCVD装置に導入し、昇温した後に、非晶質シリコン光電変換ユニット3のうちのp型非晶質シリコンカーバイド層31、i型非晶質シリコン光電変換層32、n型層33のうちのn型シリコン複合層33aを、それぞれ15nm、300nm、40nmの厚さで形成した。

【0044】

n型シリコン複合層33aは以下の条件で形成した。製膜時のガスの流量比はSiH₄/CO₂/PH₃/H₂=1/3/0.025/200とした。電源周波数は13.56MHz、パワー密度120mW/cm²、基板温度180℃で製膜した。このときn型シリコン複合層33aの膜中酸素濃度は42原子%、600nmの光に対する屈折率は2.0であった。

【0045】

n型シリコン複合層33aの製膜を終え、真空排気を行った後、直ちに基板1を第一プラズマCVD装置のアンロードチャンバーに移送し、速やかに窒素ガスを満たした後に、大気中に取り出した。

【0046】

それから約40時間大気中に放置された後に、基板1を第二プラズマCVD装置に導入し、昇温した後に、まずn型シリコン複合層33bを10nmの厚さで形成した。この時のn型シリコン複合層33bの屈折率および膜中酸素濃度は、第一プラズマCVD装置で形成したシリコン複合層33aとほぼ同じであった。

【0047】

引き続き、同じ第二プラズマCVD装置において、結晶シリコン光電変換ユニット4のうちのp型微結晶シリコン層41、ノンドープのi型結晶質シリコン光電変換層42、n型微結晶シリコン層43を、それぞれ15nm、2.5μm、15nmの厚さで形成した。その後、裏面電極層5として厚さ90nmのAlドープされたZnOと厚さ300nmのAgをスパッタ法にて順次形成した。

【0048】

以上の膜形成工程を経て、非晶質シリコンユニットと結晶シリコンユニットとを積層した2スタック型の積層型光電変換装置を形成した。光電変換装置の素子として完成させるためには、他にも素子分離のための工程や電極取り出し部形成などの工程などが行う必要があるが、本発明と直接係わる内容ではないため、詳細はここでは省略する。

【0049】

(比較例1)

同様に図2に示すような積層型光電変換装置を作製した。実施例1と異なるのは非晶質シリコン光電変換ユニット3および結晶シリコン光電変換ユニット4までを、一度も大気に暴露することなく1つのプラズマCVD装置で連続形成を行った点である。非晶質シリコン光電変換ユニット3における逆導電型層はn型シリコン複合層33cのみから成り、その膜厚は実施例1のシリコン複合層33aと33bを合わせた膜厚と同じ50nmととしている。それ以外は実施例1と同様の作製方法であり、またシリコン複合層33の膜特性等も同じである。

【0050】

実施例1および比較例1において作製された光電変換装置において、ソーラーシミュレーターを用いてAM1.5の光を100mW/cm²の光量で25℃のもとで照射することによって光電変換特性を測定した。その結果、比較例1の光電変換装置の変換効率を1とした時、実施例1の変換効率の相対値は1.01と、大気暴露を行ったにも関わらず高い特性を示した。

【0051】

(実施例2)

図3に示すような積層型光電変換装置を作製した。第一プラズマCVD装置において、非晶質シリコン光電変換ユニット3のうちのp型非晶質シリコンカーバイド層31、i型非晶質シリコン光電変換層32、n型層33のうちのn型微結晶シリコン層33dおよびn型シリコン複合層33aを、それぞれ15nm、300nm、10nm、40nmの厚さで形成した。実施例1と異なるのはn型シリコン複合層33aを形成する前に、シリコン複合層よりも導電性および結晶化率の高いn型微結晶シリコン層33dを形成している点である。このn型微結晶シリコン層33dを先に形成することにより、i型非晶質シリコン層32/シリコン複合層33a界面の接触抵抗が低減でき、実施例1の場合よりも光電変換特性をより改善できる。

【0052】

(比較例2)

同様に図4に示すような積層型光電変換装置を作製した。実施例1と異なるのは非晶質シリコン光電変換ユニット3および結晶シリコン光電変換ユニット4までを一度も大気に暴露することなく1つのプラズマCVD装置で連続形成を行った点である。非晶質シリコン光電変換ユニット3におけるn型シリコン複合層33cの膜厚は50nmと実施例1あるいは実施例3のシリコン複合層33aと33bを合わせた膜厚と同じである。それ以外は、実施例2と同様の作製方法であり、またシリコン複合層33の膜特性等も同じである。

【0053】

実施例2および比較例2において作製された光電変換装置において、ソーラーシミュレーターを用いてAM1.5の光を100mW/cm²の光量で25℃のもとで照射することによって光電変換特性を測定した。その結果、比較例2の光電変換装置の変換効率を1とした時、実施例2の変換効率の相対値は1.01と、これも大気暴露を行ったものが高い特性を示した。

(実施例3～5および比較例3～9)

n型シリコン複合層33a、33b、あるいは33cの膜中酸素濃度および波長600nmにおける屈折率を変え、それ以外は実施例2あるいは比較例2と同様の方法で、図3あるいは図4に示すような積層型光電変換装置を作製した。シリコン複合層の膜中酸素濃度あるいは屈折率の各値に対し、シリコン複合層の途中で大気暴露を行った場合、行わな

かった場合の光電変換効率を、比較例 2 に対する相対値として比較した結果を表 1 に示す。

【0054】

【表 1】

| 膜中酸素濃度 (原子%) | 屈折率 | 光電変換効率 (相対値) | | | |
|-----------------|-----|--------------|------|--------|------|
| | | 大気暴露有り | | 大気暴露無し | |
| 0 | 4.0 | 比較例 3 | 0.83 | 比較例 4 | 0.87 |
| 19 | 2.8 | 比較例 5 | 0.92 | 比較例 6 | 0.95 |
| 25 | 2.5 | 実施例 3 | 0.97 | 比較例 7 | 0.97 |
| 33 | 2.2 | 実施例 4 | 0.99 | 比較例 8 | 0.99 |
| 42 | 2.0 | 実施例 2 | 1.01 | 比較例 2 | 1.00 |
| 51 | 1.8 | 実施例 5 | 1.04 | 比較例 9 | 1.03 |

表 1 を見ると、シリコン複合層の膜中酸素濃度が高く、かつ屈折率が小さくなるにつれ、中間反射層としての効果が増大し、光電変換効率は向上しているのがわかる。またシリコン複合層の膜中酸素濃度および屈折率が同じものを用いた時に大気暴露の有り、無しのそれぞれを比較すると、膜中酸素濃度が 25% 以上あるいは屈折率が 2.5 以下とした実施例 2、3、4、5 では、大気暴露を行わなかった比較例 2、7、8、9 と同等以上の光電変換効率を得られていることがわかる。シリコン複合層は元々酸素を含んだ膜であるため、表面酸化による高抵抗化などの影響は受けにくい。従って、膜中酸素濃度が高く屈折率が小さいシリコン複合層を用いるほど大気暴露の工程を経ても光電変換特性の影響は少ない。

(実施例 6～8 および比較例 10～11)

大気暴露前に形成する n 型シリコン複合層 33a および大気暴露後に形成する n 型シリコン複合層 33b の膜厚の割合を変え、それ以外は実施例 2 と同様の方法で図 3 に示すような積層型光電変換装置を作製した。シリコン複合層 33a と 33b の膜厚の合計はすべて 50 nm で一定であり、大気暴露を行わない比較例 2 におけるシリコン複合層 33c の膜厚と同じである。それぞれの場合の光電変換効率を、比較例 2 に対する相対値として比較した結果を表 2 に示す。

【0055】

【表 2】

【表 2】

| | シリコン複合層膜厚 (nm) 33a / 33b | 光電変換効率 (相対値) |
|--------|-----------------------------|-----------------|
| 比較例 2 | (大気暴露無し) | 1.00 |
| 比較例 10 | 0 / 50 | 0.97 |
| 実施例 6 | 10 / 40 | 1.00 |
| 実施例 7 | 20 / 30 | 1.00 |
| 実施例 8 | 30 / 20 | 1.02 |
| 実施例 2 | 40 / 10 | 1.01 |
| 比較例 11 | 50 / 0 | 0.81 |

比較例 10 は大気暴露前のシリコン複合層 33a の膜厚を 0 とした場合、即ち図 3 に

ける n 型微結晶シリコン層 33d と n 型シリコン複合層 33a の間で大気暴露したものであり、本来酸素を殆ど含有しない n 型微結晶シリコン層 33d の表面が大気暴露された影響で光電変換効率はやや低下している。一方、比較例 11 は大気暴露後のシリコン複合層 33n の膜厚を 0 とした場合、つまり図 3 における n 型シリコン複合層 33a と p 型微結晶シリコン層 41 との間で大気暴露したものであり、np 接合界面、すなわち光電変換ユニット間のトンネル接合界面で大気暴露を行ったために光電変換効率は大幅に低下している。

【0056】

これらに対し、実施例 6、7、8 および 2 は、いずれも大気暴露の直前および直後に n 型シリコン複合層を形成しており、大気暴露を行わなかった比較例 2 と比べて少なくとも同等以上の光電変換効率が得られていることがわかる。このうち実施例 8 および 2 は、大気暴露前に形成する n 型シリコン複合層 33a の膜厚の割合を全体の 6 割以上と大きくしたものであり、比較例 2 よりもさらに高い光電変換効率が得られている。シリコン複合層 33a 表面を一旦大気暴露の後、第二プラズマ CVD 装置に基板を投入して製膜する前に真空排気、再加熱を行っている間に、シリコン複合層 33a をはじめとする導電型層中の過剰なドーパント原子が除去される効果があることは既に述べたが、その効果は大気暴露前に形成されるシリコン複合層 33a の割合が全体の 6 割以上と大きいほど、より顕著に得られ、光電変換効率が向上したと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図 1】本発明の実施例 1 による積層型光電変換装置の構造断面図。

【図 2】従来技術の比較例 1 による積層型光電変換装置の構造断面図。

【図 3】本発明の実施例 2 による積層型光電変換装置の構造断面図。

【図 4】従来技術の比較例 2 による積層型光電変換装置の構造断面図。

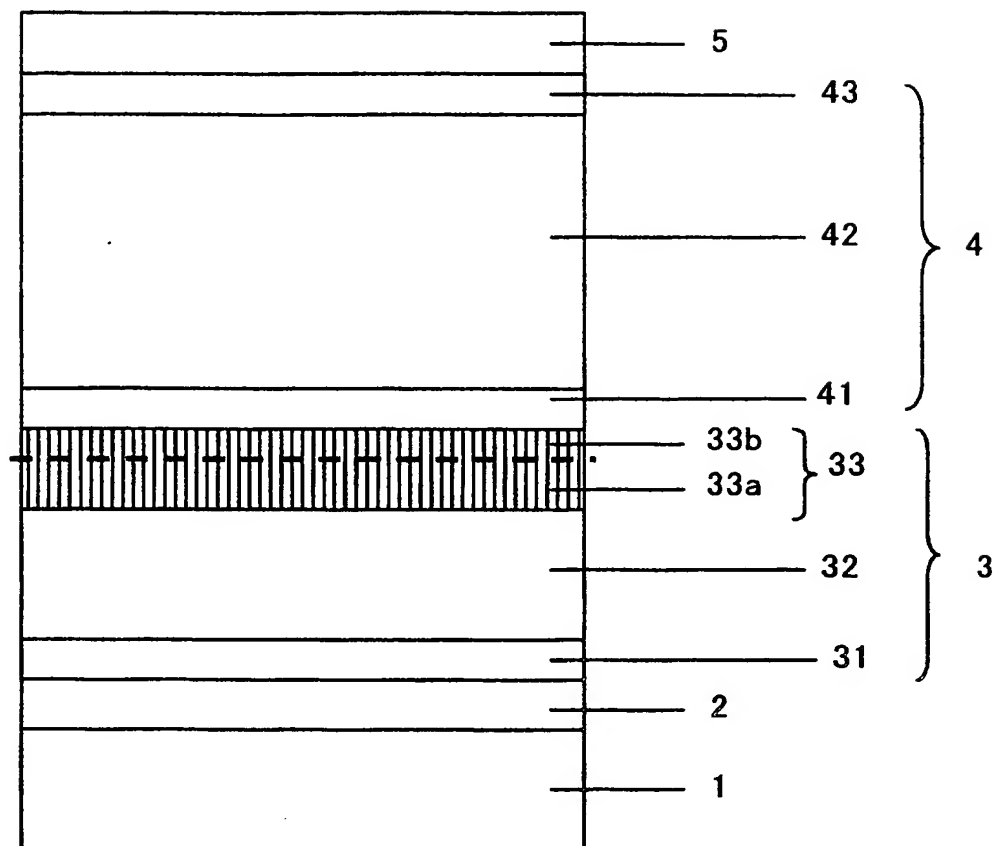
【符号の説明】

【0058】

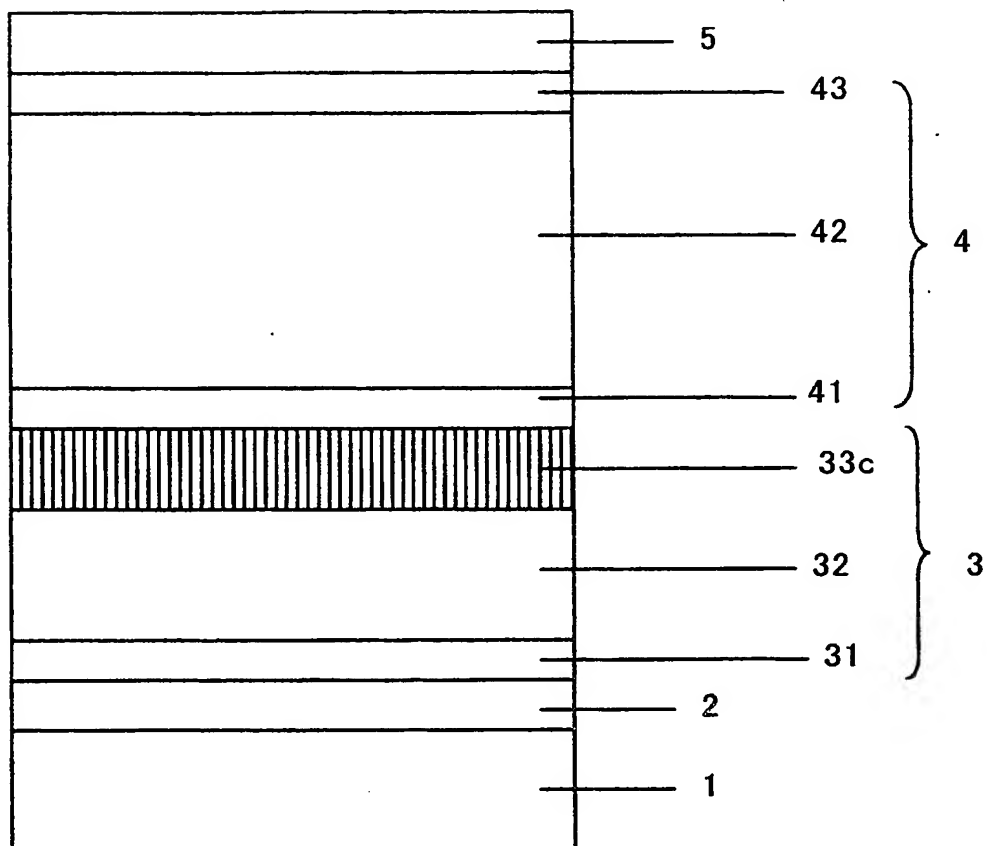
- 1 透明基板
- 2 透明電極層
- 3 前方光電変換ユニットである非晶質シリコン光電変換ユニット
 - 31 前方光電変換ユニット内の一導電型層である、非晶質シリコンカーバイド層
 - 32 前方光電変換ユニット内の光電変換層である、i 型非晶質シリコン光電変換層
 - 33 前方光電変換ユニット内の逆導電型層である n 型層
 - 33a 大気暴露前に形成される n 型シリコン複合層
 - 33b 大気暴露後に形成される n 型シリコン複合層
 - 33c 大気暴露を行うことなく形成される n 型シリコン複合層
 - 33d n 型微結晶シリコン層
- 4 後方光電変換ユニットである結晶質シリコン光電変換ユニット
 - 41 後方光電変換ユニット内の一導電型層である、p 型微結晶シリコン層
 - 42 後方光電変換ユニット内の光電変換層である、ノンドーパの i 型結晶質シリコン光電変換層
 - 43 後方光電変換ユニット内の逆導電型層である、n 型微結晶シリコン層
- 5 裏面電極層

【書類名】 図面

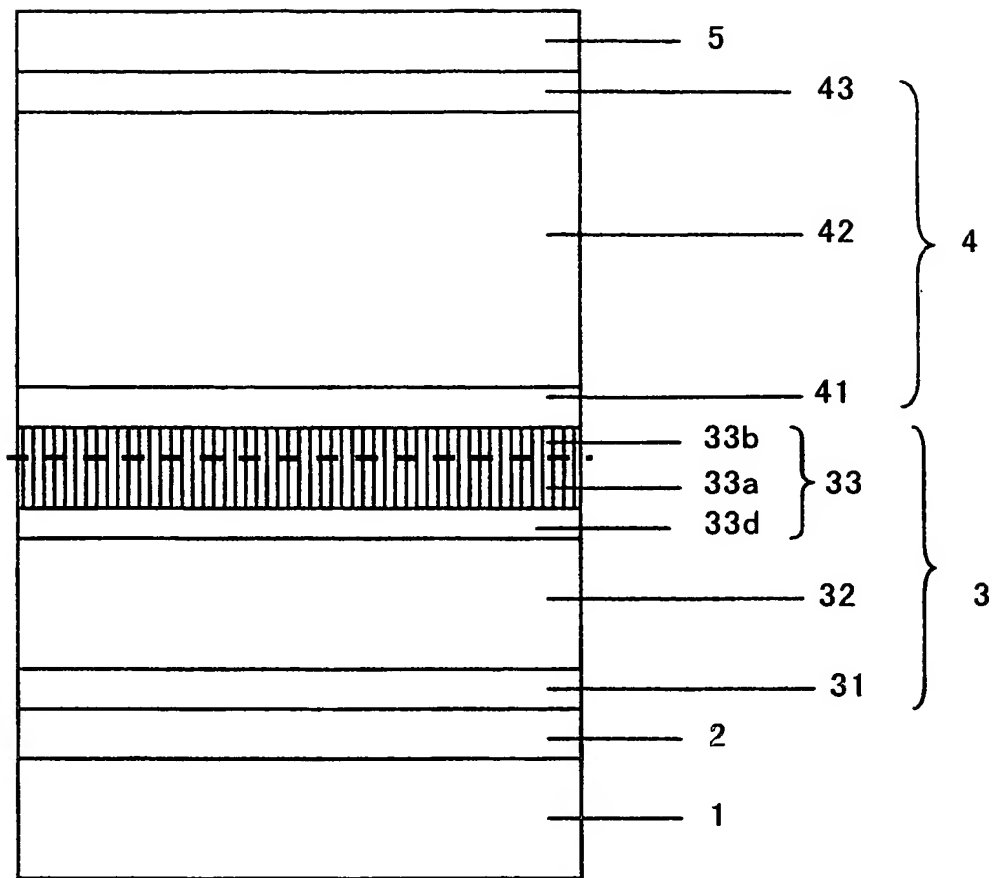
【図 1】



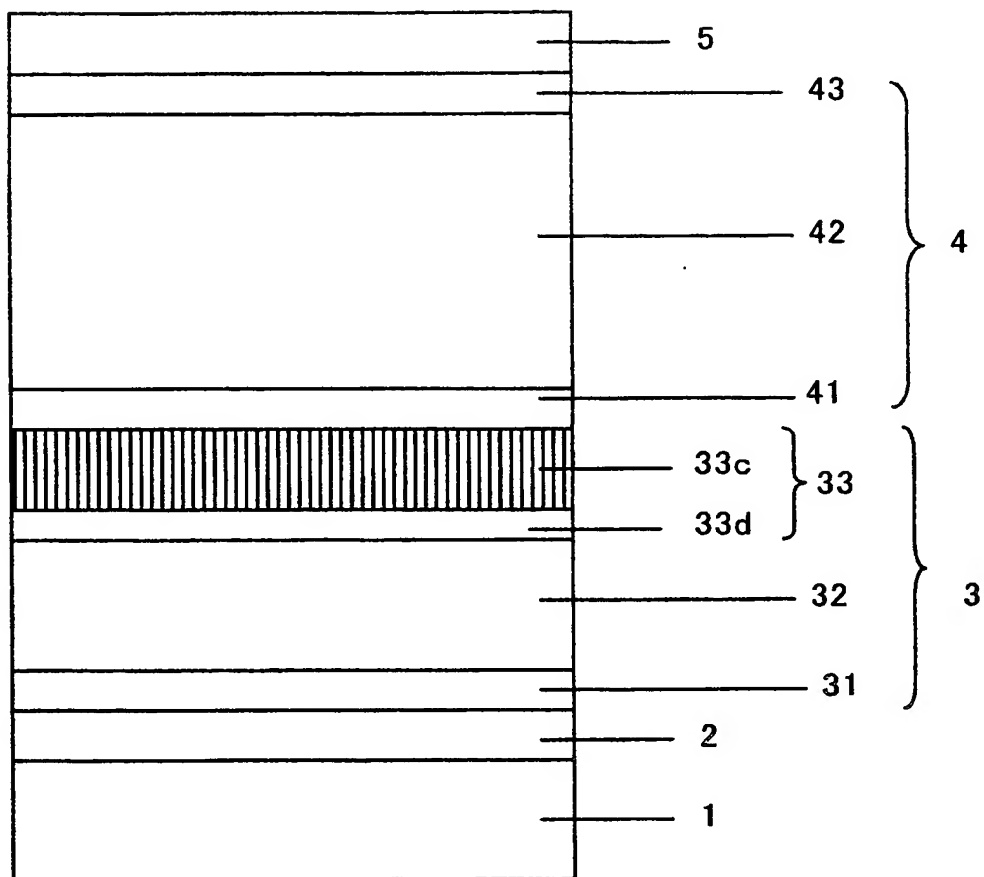
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高性能の積層型光電変換装置を製造工程の融通性を高めかつ生産効率を改善し得る製造方法を提供する。

【解決手段】 光入射側から見て、一導電型層と、実質的に真性半導体の光電変換層と、逆導電型層の順に配置され、かつプラズマCVD法にて形成される光電変換ユニットを複数含む積層型光電変換装置の製造方法であって、光入射側に配置された前方光電変換ユニット内の逆導電型層と、該前方光電変換ユニットの後方側に隣接して配置される後方光電変換ユニット内の一導電型層のうち、片方もしくは両方にシリコンと酸素の非晶質合金中にシリコン結晶相が混在するシリコン複合層を少なくとも一部具備した導電型層を形成する工程を有し、且つ前記シリコン複合層の一部が形成された後に一旦大気中に取り出し、該シリコン複合層の最外表面を大気に暴露し、その後同一導電型の残りのシリコン複合層を形成する工程を有する製造方法とする。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 4 - 0 9 1 8 9 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 9 4 1]

1. 変更新月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号

氏 名

鐘淵化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.